



JP60068319

Biblio

Drawing



## PRODUCTION OF ANTIREFLECTION LENS

Patent Number: JP60068319  
Publication date: 1985-04-18  
Inventor(s): YAMAMOTO SHINICHI; others: 02  
Applicant(s): TORAY KK  
Requested Patent: ☐ JP60068319  
Application Number: JP19830153452 19830823  
Priority Number(s):  
IPC Classification: G02C7/02; B05D1/36; B05D5/06; B05D7/00; C03C17/34; C08J7/04; G02B1/10  
EC Classification:  
Equivalents:

### Abstract

**PURPOSE:** To provide an antireflection lens having a uniform color of reflected light with a process for manufacturing an antireflection film consisting of two layers for which a liquid compsn. is used by coating the layer on a base material side by a dip coating and the layer thereon by a spin coating method.

**CONSTITUTION:** The 1st layer on the base material side of an antireflection film is coated on a lens by dipping the lens in a liquid compsn. and rising the lens at a specified speed or at the speed varied continuously. Another liquid compsn. is coated thereon, then a uniform coated film (2nd layer) is formed on the lens by a high speed rotation. The 1st layer on the base material side has the refractive index higher by  $\geq 0.03$  than either of the base material layer and the 2nd layer and the film thickness of the 2nd layer is made 20-1,000nm. A prescribed org. material, inorg. material and substd. organosilicon compd. are used for the 1st and 2nd layers.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭60-68319

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

G 02 C 7/02  
B 05 D 1/36  
5/06  
7/00  
C 03 C 17/34  
C 08 J 7/04  
G 02 B 1/10

識別記号

庁内整理番号

7174-2H  
7048-4F  
7048-4F  
8017-4G  
7446-4F  
8106-2H

⑭ 公開 昭和60年(1985)4月18日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全12頁)

⑮ 発明の名称 反射防止レンズの製造方法

⑯ 特 願 昭58-153452

⑰ 出 願 昭58(1983)8月23日

⑱ 発 明 者 山 本 信 一 大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内  
⑱ 発 明 者 谷 口 孝 大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内  
⑱ 発 明 者 実 生 治 郎 大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内  
⑰ 出 願 人 東 レ 株 式 会 社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番地

## 明 細 書

1. 発明の名称 反射防止レンズの製造方法

2. 特許請求の範囲

レンズの片面または両面に液状組成物を2層塗布し、それぞれ乾燥および/または硬化させて、2層からなる反射防止膜を形成させることにより反射光色を有する反射防止レンズを製造する方法において、該反射防止膜の基材側の層(第1層)を浸漬コート法、第1層の上に設けられた層(第2層)をスピンコート法でそれぞれ塗布し、かつ第1層はこれと接する基材層と第2層のいずれよりも0.03以上高い屈折率を有し、第2層の膜厚が20~1000nmであることを特徴とする反射防止レンズの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はレンズ基材に液状組成物を塗布し、均一な反射光色を有し、かつ生産性に富む反射防止レンズの製造方法に関するものである。

従来からレンズの光学的機能、特に反射防止機能は光線の有効利用という観点から、その向上が

強く望まれている。

眼鏡用レンズにおいては、反射防止加工を施さない場合、装着時に光線の反射によつて、ゴースト、フレアーなどと呼ばれる反射像を生じて眼に不快感を与えるという問題点がある。さらに特定波長の色の反射光を持つ反射防止膜を与えることによつて、その光学的機能を向上させるばかりでなく、そのファッション性をも増加させることが試みられている。これらの光学的機能の向上はカメラ用レンズにおいても同様に強く望まれている。レンズの光学的機能の向上は、従来より真空蒸着法などによつてレンズ基材上に反射防止膜を形成させることにより達成することが行なわれて来た。

この場合反射防止効果をもつとも高からしめるためには基材に被覆する物質の厚みと屈折率の選択が重要であることが知られている。例えば単層被覆においては基材より低屈折率の物質を任意の波長の $\frac{1}{4}$ ないしはその奇数倍にその光学的膜厚を選択することが極小の反射率すなわち極大の透過率を与えることが知られている。

ここで光学的膜厚とは被覆形成材料の屈折率と該被覆の膜厚の積で与えられるものである。さらに複層の反射防止層の選択が可能であり、この場合それぞれの層における膜厚および屈折率を適当に選択することによつて希望する反射光色と反射防止効果を得ることができる。これらに関してはすでにいくつかの提案がなされている(光学技術コンタクト Vol. 9, No. 8, 17~23 (1971))。

かかる蒸着法により形成された反射防止膜は、用途によつては次のような問題点が生ずる。

- (1) 高度の真空度を要するため処理すべき基材の大きさ、材料に制限を生ずる。又製造時間が長くなり、生産性、経済性が低下する。
- (2) 通常かなりの加熱を要し、基材によつては変形、分解などの問題を生ずる。
- (3) 使用される被覆形成材料は主として無機酸化物であり、緻密な膜を形成する反面、プラスチック基材の場合には線膨張係数の差による耐熱性、付着性の低下を生じ易い。
- (4) レンズ基材を採色するにあつての有力な

-3-

反射防止レンズの製造において、該反射防止膜の基材側の層(第1層)を浸漬コート法、第1層の上に設けられた層(第2層)をスピンコート法でそれぞれ塗布し、かつ第1層はこれと接する基材層と第2層のいずれよりも0.03以上高い屈折率を有し、第2層の膜厚が20~1000nmであることを特徴とする反射防止レンズの製造方法に関する。

本発明で言うところのレンズとは前面および後面の少なくとも片面に正あるいは負の曲率を有するものであり、好ましくはプラス $0.2\text{ m}^{-1}$ 以上またはマイナス $0.2\text{ m}^{-1}$ 以下の曲率を有する成形物品のことである。さらには前面あるいは後面の少なくとも一方に非球面部分を有するものもこれに含まれる。かかるレンズに反射防止性を付与させる被膜を形成する液状組成物としては被膜形成物質のみでなる場合の他必要な塗布作業性を付与するために各種の揮発性溶媒を含んだものも用いることができる。ここで液状組成物とは通常の塗布作業が適用できる範囲の粘度を有する組成物であ

-5-

手段である染色に必要な染料透過性がまったく失なわれる。

(5) 染色可能な材料を被覆したガラスレンズにおいても同様の染色性の喪失、耐熱性、付着性の低下が生ずる。

一方、特開昭58-46301において、液状組成物を用いた2層からなる反射防止膜の製造が挙げられている。この方法により上記の問題点は一応解決されている。これには第1層、第2層とも浸漬コート法、また第1層、第2層ともスピンコート法の例が開示されている。前者の方法はレンズに適用した場合、レンズの上下および表裏に反射光の色むらを生じ、商品価値の全くないものしか得られない。また後者は生産性が低く非常にコストの高い製品となり、実用性に乏しい。

本発明者らは、これらの問題点を解決するべく鋭意検討した結果、以下に述べる本発明に到達した。

すなわち本発明はレンズの片面または両面に液状組成物を塗布することにより反射光色を有する

-4-

つて適用温度で10ボイズ以下、好ましくは1ボイズ以下のものが用いられる。すなわちこれより高い粘度を有する液状組成物は、均一な塗膜を得ることが困難である。

本発明の第1層における塗布方法として用いられる浸漬コート法とは液状組成物中にレンズを浸漬し、そのうちレンズまたは液状組成物層をそれぞれ定速度または連続的に速度変化をさせて上昇あるいは下降せしめることにより、レンズ上の両面または片面に液状組成物を塗布する方法である。上昇または下降速度、さらには雰囲気条件などについてはそれぞれ実験的に定められなければならないが、薄膜の膜厚コントロールの観点から、上昇または下降速度は0.5~40mm/分、より好ましくは1~20mm/分で行なわれる。

さらに一度に塗布すべきレンズの枚数は生産性の点から決められるべきであり、とくに限定されるものではない。

また上記の上昇あるいは下降速度がこれより遅い場合は、生産性が著しく低下し、浸漬コート法

-6-

を行なうメリットが消失するばかりでなく、液状組成物の表面層に濃度むらが発生しやすくなり、膜厚むらなどが発生する。そのため外観上の問題点が生ずる。さらにこれより速い場合には、レンズの上下部および前後面に大きな膜厚むらを生じ、均一な反射防止膜が得られないなどの問題点がある。

つぎに第2層における塗布方法として用いられるスピンコート法とはレンズの片面およびまたは両面に液状組成物を塗布したのち、高速回転によつてレンズ上に均一な塗膜を形成させる方法である。回転速度は200 r.p.m以上、好ましくは500 r.p.m以上であり、最高回転速度に達するまでの時間および速度変化は液状組成物組成および雰囲気条件などによつて実験的に定められるべきである。

また回転時間は製品バラツキ、生産性の点から塗布膜厚が一定になる時間を実験的に定め、決められるべきである。

レンズ面上への液状組成物の塗布方法としては

-7-

また第1層をスピンコート法、第2層を浸漬コート法という組合せによる方法でも同様に反射光色および全光線透過率にムラが生じる。

さらには第1層をスピンコート法、第2層もスピンコート法という組合せによる方法では、外観および性能の良いレンズが得られるが、生産性が著しく低い。以上のようにして塗布される反射防止膜のうち、第1層として最初に塗布される被膜は第1層と接する基材と第2層のいずれよりも0.03以上高い屈折率を有するものが用いられる。

すなわち第1層の被膜の屈折率がこれより低い場合には十分な反射防止機能を有するレンズが得られない。また第2層として塗布される被膜の膜厚は20~1000nm、好ましくは40~200nmに塗布されるべきである。

すなわちこれより薄い場合あるいは厚い膜厚の場合には満足できる反射光色を有する反射防止レンズが得られない。

第1層、第2層の塗布にあつては各種の化学処理、物理処理を各々と接する層に適用すること

-9-

該液状組成物中にレンズを浸漬し、そののちスピンコートする方法、レンズを回転させながら液状組成物を塗布する方法、レンズの回転と同時に液状組成物を塗布する方法、あるいはレンズの回転する前に塗布する方法などが適用できる。

さらにはレンズの回転に際して塗布膜厚をより一層均一にする目的でレンズの中心と回転軸をずらすことも有用、かつ可能である。

浸漬コート法は高い生産性を有する半面、スピンコート法に比べて、膜厚の均一性にすぐれているものの、生産性が低いという問題がある。

本発明者らは前記のそれぞれの欠点をなくし、長所を生かすべく、種々検討し本発明を完成するに至つた。

すなわち第1層を浸漬コート法、第2層をスピンコート法によつて塗布する以外の方法では、例えば第1層を浸漬コート法、第2層も浸漬コート法という組合せによる方法は、生産性は非常に高いが、第2層の膜厚コントロールの精度が低いため反射光色および全光線透過率にムラが生じる。

-8-

で付着性を向上させることもできる。

第1層および第2層の被膜形成性物質としてはそれから形成された被膜が屈折率に関する要件を満たすものであり、かつそれ自身ないしそれが溶媒に分散または溶解して液状組成物を形成するものであれば特に限定されるものではない。

一方、液状組成物を塗布するという観点から、透明な被膜形成性を有する有機材料あるいは無機系材料を溶剤に分散または溶解させたものが好ましく使用される。

一方それ自身が液状であるものは、それ単独でも使用可能であるが、適当な溶剤に希釈して使用することも可能である。これらの材料は透明性をそこなわない範囲で2種以上を混合して使用することも可能である。

これらの材料のうち第1層に好ましく使用される比較的屈折率の高い被膜形成性物質として用いられる有機材料としては、例えばポリスチレン、ポリスチレン共重合体、ポリカーボネート、ポリスチレン以外の芳香環、複素環、脂環式環状基ま

-10-

たはフッ素以外のハロゲン基を有する各種重合体組成物、メラミン樹脂、フェノール樹脂、ないしエポキシ樹脂などを硬化剤とする各種熱硬化性樹脂形成性組成物、脂環式ないしは芳香族イソシアネートおよびまたはこれらとポリオールからなるウレタン形成性組成物、および上記の化合物に2重結合を導入することにより、ラジカル硬化を可能にした各種変性樹脂またはプレポリマを含む組成物などが好ましく用いられる。

一方、無機系材料としては被膜形成性を有し、溶剤に分散し得るか、それ自身が液状であるものが用いられ、具体的な代表例としては、各種元素のアルコキシド、有機酸の塩、配位性化合物と結合した配位化合物がある。これらの好適な例としては、チタンテトラエトキシド、チタンテトラエー1-プロポキシド、チタンテトラエー*n*-プロポキシド、チタンテトラエー*n*-ブトキシド、チタンテトラエー*sec*-ブトキシド、チタンテトラエー*tert*-ブトキシド、アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリエー1-プロポキシド、アルミニウム

-11-

一方、それ単独では使用できないが、前記の有機材料または無機系材料と透明性を損わない範囲で使用可能な無機化合物としては、アルミニウム、チタニウム、ジルコニウム、アンチモン、ケイ素などの金属元素の酸化物が好ましく用いられる。これらは微粒子状で粉末ないしは水および/またはその他の溶媒中へのコロイド状分散体として提供されるものである。これらは上記の有機材料または無機系材料に混合分散される。

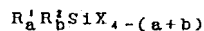
また第1層中には、屈折率に関する要件を満たす範囲で低屈折率のものも使用可能である。これらの使用可能な材料としては、上記に述べた有機材料の他アクリル系を含むビニル系共重合体、ポリエステル(アルキドを含む)系重合体、繊維素系重合体、ウレタン系重合体、およびこれらを硬化せしめる各種の硬化剤、硬化性官能基を有する組成物などがある。

さらに有機置換されたケイ素系化合物をこれに含めることができる。これらの有機系ケイ素化合物は一般式

-13-

トリブトキシド、アンチモントリエトキシド、アンチモントリブトキシド、ジルコニウムテトラエトキシド、ジルコニウムテトラエー1-プロポキシド、ジルコニウムテトラエー*n*-プロポキシド、ジルコニウムテトラエー*n*-ブトキシド、ジルコニウムテトラエー*sec*-ブトキシド、ジルコニウムテトラエー*tert*-ブトキシドなどの金属アルコレート化合物、さらにはジ-イソプロポキシチタニウムビスアセチルアセトネート、ジ-ブトキシチタニウムビスアセチルアセトネート、ジ-エトキシチタニウムビスアセチルアセトネート、ビスアセチルアセトンジルコニウム、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムジ*n*-ブトキシドモノエチルアセトアセテート、アルミニウムジ-1-プロポキシドモノメチルアセトアセテート、トリ-*n*-ブトキシドジルコニウムモノエチルアセトアセテートなどのキレート化合物、さらには炭酸ジルコニールアンモニウム、あるいはジルコニウムを主成分とする活性無機ポリマーなどを挙げることができる。

-12-



であらわされる化合物ないしはその加水分解生成物である。ここで $R^1, R^2$ は各々アルキル基、アルケニル基、アリール基、またはハロゲン基、エポキシ基、アミノ基、メルカプト基、メタクリルオキシ基ないしシアノ基を有する炭化水素基、 $X$ はアルコキシル、アルコキシアルコサシル、ハロゲンないしアシルオキシ基から選ばれた加水分解可能な置換基、 $a, b$ は各々0, 1または2でかつ $a + b$ が0, 1または2である。

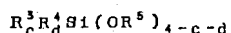
一方、第2層に好ましく使用される比較的屈折率の低い被膜形成性物質で有機材料としては、芳香環を含まないアクリル系を含むビニル系共重合体、フッ素置換された各種ポリマ、芳香環を含まないポリエステル(アルキドを含む)系重合体、繊維素系誘導体、シリコン系ポリマ、炭化水素系ポリマないしはこれらのプレポリマまたはこれらのうち硬化性官能基を有するものと硬化剤から成る組成物がある。

また無機系材料としては各種アルキルシリケー

-14-

ト類、各種アリールシリケート類、各種テトラカルボキシシラン類などの無機系ケイ素化合物がある。これら無機系ケイ素化合物の具体的な代表例としては、メチルシリケート、エチルシリケート、*n*-プロピルシリケート、*iso*-プロピルシリケート、*n*-ブチルシリケート、*sec*-ブチルシリケート、*tert*-ブチルシリケート、*n*-ヘキシルシリケート、フェニルシリケート、テトラアセトキシシラン、テトラ(2-メタクリロキシ)エトキシシラン、テトラメトキシエトキシシランなどを挙げることができる。

さらには有機置換されたケイ素系化合物も好ましく使用される。これらの有機ケイ素化合物は一般式



で表わされる有機系ケイ素化合物およびまたはその加水分解物である。

ここで $R^3, R^4$ は各々アルキル基、アルケニル基、アリール基またはハロゲン基、メタクリルオキシ基ないしシアノ基を有する炭化水素である。また

-15-

$\gamma$ -グリシドキシプロピルトリフェノキシシラン、 $\alpha$ -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 $\alpha$ -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、 $\beta$ -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 $\beta$ - $\gamma$ -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、 $\delta$ -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 $\delta$ -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチルトリメトキシシラン、(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチルトリエトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリアプロポキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリブトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシエトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリフェノキシシラン、

-17-

$R^5$ は炭素数1~8のアルキル基、アルコキシアルキル基またはアシル基であり、 $c$ および $d$ は0または1であり、 $c+d$ は1または2である。

これら有機ケイ素化合物の具体的な代表例としては、グリシドキシメチルトリメトキシシラン、グリシドキシメチルトリエトキシシラン、 $\alpha$ -グリシドキシエチルトリメトキシシラン、 $\alpha$ -グリシドキシエチルトリエトキシシラン、 $\beta$ -グリシドキシエチルトリメトキシシラン、 $\beta$ -グリシドキシエチルトリエトキシシラン、 $\alpha$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\alpha$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\beta$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\beta$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリアプロポキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリブトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシエトキシシラ

-16-

$\gamma$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)プロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)プロピルトリエトキシシラン、 $\delta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)ブチルトリメトキシシラン、 $\delta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)ブチルトリエトキシシラン、グリシドキシメチルメチルジメトキシシラン、グリシドキシメチルメチルジエトキシシラン、 $\alpha$ -グリシドキシエチルメチルジメトキシシラン、 $\alpha$ -グリシドキシエチルメチルジエトキシシラン、 $\beta$ -グリシドキシエチルメチルジメトキシシラン、 $\beta$ -グリシドキシエチルメチルジエトキシシラン、 $\alpha$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\alpha$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\beta$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\beta$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジプロポキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピ

-18-

ルメチルジブトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロビルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロビルメチルジフエノキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロビルエチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロビルエチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロビルビニルジメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロビルビニルジエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロビルフェニルジメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロビルフェニルジエトキシシランなどのエポキシ基含有有機ケイ素化合物およびその加水分解物。さらにはメチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシエトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリアセトキシシラン、 $\gamma$ -

-19-

タクリルオキシプロビルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリルオキシプロビルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロビルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロビルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロビルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロビルメチルジエトキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン、メチルビニルジエトキシシランなどジアルコキシシランまたはジアシルオキシシラン類またはその加水分解物を挙げることができる。

これらの有機系ケイ素化合物はキュア温度を下げ硬化をより進行させるためには加水分解して使用することが好ましい。

さらには硬化促進剤として各種の硬化剤が使用可能であり、具体的な代表例としては、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムエチルアセチルアセトネートビスアセチルアセトネート、アルミニウムビスアセチルアセトネートアセチルアセトネート、アルミニウムジ $\eta$ -ブトキシドモノエチルアセチルアセトネート、アルミニウムジ $\eta$ -ブ

-21-

クロロプロビルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロビルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロビルトリアセトキシシラン、3,3,3-トリフロロプロビルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリルオキシプロビルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロビルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロビルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロビルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロビルトリエトキシシラン、N- $\beta$ -(アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロビルトリメトキシシラン、 $\beta$ -シアノエチルトリエトキシシラン、メチルトリフエノキシシラン、クロロメチルトリメトキシシラン、クロロメチルトリエトキシシランなどのトリアルコキシ、トリアシルオキシまたはトリフエノキシシラン類またはその加水分解物および、ジメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロビルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロビルメチルジエトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、 $\gamma$ -メ

-20-

ボキシドモノメチルアセチルアセトネートなどのアルミニウムキレート化合物、テトライソブトキシチタン、ジイソプロポキシビス(アセチルアセトネート)チタンなどのチタネート化合物。各種有機カルボン酸のアルカリ金属およびアルカリ土類金属などを挙げることであり、その添加量は硬化物性能および被膜の屈折率に関する要件を満たす範囲内で決められるべきである。

これら前記の有機材料、無機系材料および有機ケイ素化合物は、透明度を損わない範囲で2種以上混合して使用することも可能である。

一方、それ単独では使用できないが、第1層との接着性、表面硬度向上、染色性を向上させる目的で前記の有機材料、無機系材料または有機系ケイ素化合物およびこれらの混合物と透明性を損わない範囲で使用可能な無機化合物としては、微粒子状シリカが好ましく用いられる。この微粒子状シリカとしては、透明性の点から特にコロイド状に分散したシリカゾルが好ましく用いられる。

これらの組成物は通常揮発性溶媒に希釈して塗

-22-

布される。溶媒として用いられるものは、特に限定されないが、使用にあつては組成物の安定性、レンズ基材に対するぬれ性、揮発性などを考慮して決められるべきである。また溶媒は1種のみならず2種以上の混合物として用いることも可能である。

本発明のコーティング組成物中には、塗布時におけるフローを向上させる目的で各種の界面活性剤を使用することも可能であり、とくにジメチルシロキサンとアルキレンオキシドとのブロックまたはグラフト共重合体、さらにはフッ素系界面活性剤などが有効である。

さらに耐候性を向上させる目的で各層中に紫外線吸収剤、また耐熱劣化向上法として酸化防止剤を添加することも容易に可能である。

このようにして塗布された各層のコーティング組成物は段階的に加熱硬化および/または乾燥することもできるし、第1層の塗膜を予備硬化および/または乾燥した後、第2層をコーティングし加熱硬化および/または乾燥することも可能であ

-23-

マ(CR-39)、ポリエステルとくにポリエチレンテレフタレートおよび不飽和ポリエステル、アクリロニトリルスチレン共重合体、塩化ビニル、ポリウレタン、エポキシ樹脂などが好ましく使用される。さらに被覆材料で被覆された上記のプラスチック、ガラスなどのレンズ基材も好ましく使用される。とくに本発明の反射防止性薄膜の下層にある被覆材料によつて付着性、硬度、耐薬品性、耐久性、染色性などの諸物性を向上させることができる。また硬度向上のためにはこれまでプラスチックの表面高硬度化被膜として知られている各種の材料を適用したものを用いることができる(特公昭50-28092, 特公昭50-28446, 特公昭50-39449, 特公昭51-24368, 特開昭52-112698, 特公昭57-2735)。

とくに特公昭57-2735に記載の可染性高硬度化被膜に関して本発明の反射光色を有する反射防止膜を適用したものは染料透過性があり、かつ表面硬度の高い反射防止レンズという本発明の

-25-

る。加熱方法としては熱風、赤外線などで行なうことが可能である。また加熱温度は適用される透明基体および使用されるコーティング組成物によつて決定されるべきであるが、通常は50~150℃、より好ましくは60~200℃が使用される。これより低温では硬化または乾燥が不十分でありまたこれより高温になると熱分解などが起つて黄変などの問題点を生ずる。

さらに硬化性官能基、例えば重合体もしくはオリゴマ中の二重結合などを利用して紫外線、電子線、γ線などの放射線を用いて硬化させることもできる。

また本発明の第1層および第2層の膜厚はコーティング組成物の固形分およびコーティング条件によつてコントロールされるものである。

本発明のレンズ基材の代表的なものとしては、ガラス、プラスチック材料が挙げられる。上記のプラスチック材料としてはポリメチルメタクリレートおよびその共重合体、ポリカーボネート、ジエチレングリコールビスアリルカーボネートポリ

-24-

効果を最大に発揮し得るものとして好ましく使用できる。

本発明の目的を達成するレンズ基材ないしは被覆基材と反射光色を有する反射防止膜には数多くの組み合わせが考えられ、その最適な範囲は目的に応じ実験的に定められるべきものである。

以下実施例より本発明の内容を説明するがこれに限定されるものでない。

#### 実施例1

##### (i) アンダーコーティング組成物の調製

###### (a) シラン加水分解物の調製

γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン10.68gを10℃に冷却し、攪拌しながら0.05規定塩酸水溶液15.5gを徐々に滴下し、滴下終了後、室温にてさらに1時間攪拌をつづけてシラン加水分解物を得た。

###### (b) コーティング組成物の調製

前記シラン加水分解物に、エポキシ樹脂(“エピコート827”, シエル化学株式会社製品)25g, エポキシ樹脂(“エポライト3002”, 共栄社

-26-



油脂化学工業株式会社製品) 25 g, ジアセトンアルコール 58.9 g, ベンジルアルコール 29.5 g, メタノール 310 g, シリコン系界面活性剤 1.5 g を添加混合し, メタノール分散コロイド状シリカ(平均粒子径  $12 \pm 1 \text{ nm}$ , 固形分 30%) 416.7 g とアルミニウムアセチルアセトネート 12.5 g を添加し, 充分攪拌した後, コーティング組成物とした。

## (2) 第1層コーティング組成物の調製

回転子を備えたビーカー中に n-ブチルアルコール 479 g, 酢酸 8.2 g, シリコン系界面活性剤 0.17 g を添加する。この混合溶液中に室温にて攪拌しながら, (1) で使用したと同じメタノール分散コロイド状シリカ 31.6 g, さらにテトラ-n-ブチルチタネート 23 g を添加して, コーティング組成物とした。

## (3) 第2層コーティング組成物の調製

### (a) シラン加水分解物の調製

γ-グリンドキシプロビルトリメトキシシラン 56.5 g, ビニルトリエトキシシラン 24.0 g に

-27-

科学株式会社製) を用い, 酸素流量  $100 \text{ ml/分}$ , 出力  $50 \text{ W}$  で1分間処理を行なった。

この後, 前項(2)で調製したコーティング組成物を用いて, 表面処理されたアンダーコート層上に浸漬コート法で塗布した。塗布条件は引上げ速度  $10 \text{ mm/分}$  であり, 塗布したレンズは  $90^\circ \text{C}$  の熱風乾燥機で10分間加熱キュア後, 直ちに  $80^\circ \text{C}$ ,  $90\% \text{ RH}$  の恒温恒湿下で1時間処理し, さらに  $110^\circ \text{C}$  の熱風乾燥機で1時間加熱乾燥した。得られた第1層の屈折率は 1.60, 膜厚は  $82 \text{ nm}$  であつた。また第1層と接するアンダーコート層の屈折率は 1.50 であつた。

この後前項(3), (b)で調製したコーティング組成物を下記の条件でスピンコートした。コートしたレンズは  $93^\circ \text{C}$  で4時間加熱乾燥を行なった。

### スピンコート条件

回転数 :  $3500 \text{ rpm}$

回転時間 : 60 秒

得られた第2層の屈折率は 1.43, 膜厚は  $106 \text{ nm}$  であつた。得られたレンズの各部分の全光線

-29-

$0.05$  規定塩酸水溶液  $19.8 \text{ g}$  を  $10^\circ \text{C}$  にコントロールしながら攪拌下で滴下混合した。滴下終了後は室温でさらに1時間攪拌を行ない, シラン加水分解物を得た。

### (b) コーティング組成物の調製

前記シラン加水分解物  $39.3 \text{ g}$  中に攪拌しながら n-プロパノール  $143 \text{ g}$ , 水  $68 \text{ g}$ , エチルセロソルブ  $23 \text{ g}$ , (1) で使用したと同じメタノール分散コロイド状シリカ  $32.8 \text{ g}$ , シリコン系界面活性剤  $0.22 \text{ g}$  とアルミニウムアセチルアセトネート  $0.98 \text{ g}$  を添加し, 充分攪拌を行なつてコーティング組成物とした。

### (4) 塗布, キュアおよび前処理

まず前項(1)で調製したコーティング組成物を用いて, カセイソーダ水溶液に浸漬後, 洗浄したジエチレングリコールビスアシルカーボネート重合体レンズ(直径  $75 \text{ mm}$ , 厚み  $2.1 \text{ mm}$ , CR-39 プラノレンズ)に浸漬コート法で塗布し,  $93^\circ \text{C}$  で4時間加熱した。得られたアンダーコート層は表面処理用プラズマ装置 (PR501A, ヤマト

-28-

透過率を第1表に示す。なおレンズは第1図に示すような円形のレンズを使用し, レンズの各部分は, 上部2, 中央部3, 下部4, 左部5, 右部6と呼ぶようにし, 各部分で測定した。

中央部の全光線透過率は  $95.7\%$  であり, 十分な反射防止効果を有していた。なお未コートレンズの全光線透過率は  $92.4\%$  であつた。またレンズのどの部分においても全光線透過率は  $0.10$  未満の誤差しかなく, 赤紫色の均一な反射光色を有し, 全面にムラのないレンズが得られた。

## 実施例 2

### (1) 第1層コーティング組成物の調製

実施例1の(2)と同様にして, n-ブチルアルコール  $4790 \text{ g}$ , 酢酸  $82 \text{ g}$ , シリコン系界面活性剤  $1.7 \text{ g}$ , メタノール分散コロイド状シリカ  $316 \text{ g}$ , テトラ-n-ブチルチタネート  $230 \text{ g}$  からコーティング組成物を得た。

### (2) 塗布, キュアおよび前処理

実施例1と同様にしてアンダーコート後プラズマ処理されたレンズ10枚を同時に, 前項(1)のコ

-30-

ーティング組成物を使用して実施例1と同様に塗布した。その後の処理と第2層の塗布およびキュアは実施例1と全く同様に行なつた。このようにして得られたレンズはいずれも実施例1で得られたレンズと同等の性能を有し、10枚のレンズ間における全光線透過率においても±0.2%未満のバラッキしかなかった。

#### 比較例1

##### (1) 第1層コーティング組成物の調製

実施例1の(2)と同様にして、*n*-ブチルアルコール235g、酢酸8.2g、シリコン系界面活性剤0.17g、メタノール分散コロイド状シリカ31.6g、テトラ*n*-ブチルチタネート23gからコーティング組成物を得た。

##### (2) 第2層コーティング組成物の調製

実施例1の(3)、(a)で調製したシラン加水分解物39.3gに攪拌しながら*n*-プロパノール197g、水93g、スチルセロソルブ31g、メタノール分散コロイド状シリカ32.5g、シリコン系界面活性剤0.22gとアルミニウムアセチルア

セトネート0.98gを添加し、充分攪拌を行なつてコーティング組成物とした。

##### (3) 塗布キュアおよび前処理

実施例1と同様にしてアンダーコート後ブラズマ処理されたレンズに、前項(1)のコーティング組成物を下記の条件でスピンコート法で塗布した。後処理は実施例1と同様にして行なつた。

##### スピンコート条件

回転数 : 3500 rpm

回転時間 : 30秒

この後前項(2)で調製したコーティング組成物を浸漬コート法で塗布した。塗布条件は引き上げ速度10mm/分であり、コートしたレンズは93℃で4時間加熱乾燥を行なつた。得られたレンズの各部分の全光線透過率を第1表に示す。全光線透過率は中央部で95.1%であつたが各部分における全光線透過率の中央部との差が最高2.0%もあり、かつ反射光色にもムラがあつた。

#### 比較例2

実施例1の第1層のコーティングとまったく同

-31-

-32-

様に、アンダーコートレンズ上に第1層を浸漬コート法で塗布し、その後キュアした。つぎに比較例1とまったく同様にして、第2層も浸漬コート法で塗布し、その後キュアした。

得られたレンズの中央部の全光線透過率は95.3%であつたが各部分における全光線透過率の中央部との差が最高2.3%もあり、反射光色にもムラがあつた。

第1表 全光線透過率および反射光色

レンズの部	実施例1	比較例1	比較例2
1	95.7 (青紫色)	93.1 (緑色)	94.7 (青紫色)
2	95.7 (青紫色)	95.1 (青紫色)	95.3 (青紫色)
3	95.7 (青紫色)	93.1 (緑色)	93.0 (緑色)
4	95.7 (青紫色)	94.1 (青紫色)	94.8 (青紫色)
5	95.7 (青紫色)	95.0 (青紫色)	94.6 (青紫色)

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図はレンズの正面図である。

- 1 : レンズ                      2 : レンズ上部  
3 : レンズ中央部              4 : レンズ下部

-33-

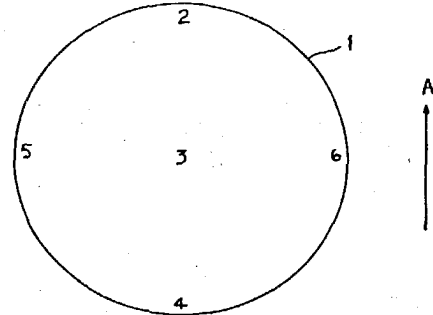
-117-

-34-

5 : レンズ左部                  6 : レンズ右部  
A : 浸漬コート時の引き上げ方向

特許出願人    東   レ   株   式   会   社

第 1 図



-35-

手   続   補   正   書

1959.10.29

昭和      年      月      日

特許庁長官   志   賀      学   殿

1. 事 件 の 表 示

昭和58年特許願153452号

2. 発 明 の 名 称

反射防止レンズの製造方法

3. 補正をする者

事件との関係    特   許   出   願   人

住   所    東京都中央区日本橋室町2丁目2番地

名   称    (315) 東   レ   株   式   会   社

代表取締役   伊   藤   昌   壽

社                  長

4. 補正命令の日付      自 発

5. 補正により増加する発明の数      なし

6. 補 正 の 対 象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

7. 補 正 の 内 容

(1) 明細書第6頁15行

「1～20 $\mu$ /分で行われる。」を「1～20 $\mu$ /分, また雰囲気条件としてはコーティング膜への結露を防ぐ目的から低湿度が好ましく, 特に結露を起こしやすいコーティング組成物では65%RH, さらに好ましくは50%RHが適用される。」と補正する。

(2) 同    第8頁5行

「適用できる。」の後に次の文を挿入する。

「さらに膜厚均一化を行なう目的で塗料温度を高くする方法が好ましく用いられる。」

(3) 同    第8頁9行

「片面」を「反面」と補正する。

(4) 同    第8頁10～11行

「均一性にすぐれているものの」を「均一性に劣る。また逆にスピンコート法は膜厚の均一性にすぐれているものの」と補正する。

(5) 同    第12頁8行

「ジーインプロボキシ」を「ジーープロボキシ」と補正する。

特許庁

59.10.29

出願人

(6) 同 第12頁13行

「ジノープトキシド」を「ジーノープトキシド」と補正する。

(7) 同 第12頁16行

「プトキシジルコニウム」を「プトキシジルコニウム」と補正する。

(8) 同 第14頁7行

「アルコキシアルコサシル」を「アルコキシアルコシル」と補正する。

(9) 同 第15頁5行

「180-プロピル」を「1-プロピル」と補正する。

(10) 同 第15頁13行

「有機ケイ素」を「有機系ケイ素」と補正する。

(11) 同 第15頁19行

「ハロゲン基, メタクリルオキシ」を「ハロゲン基, エポキシ基, アミノ基, メルカプト基, メタクリルオキシ」と補正する。

(12) 同 第16頁4行

「有機ケイ素化合物」を「有機系ケイ素化合物」と補正する。

-3-

(13) 同 第23頁6行

「ある。」の後に次の文を挿入する。

「中でも塗料の安定性, 膜厚の均一化などの観点から炭素数1~5の低級アルコール, アセチルアセトン, アセト酢酸エチルなどの炭素数1~10のキレート化溶剤, さらに酢酸, 酪酸などの炭素数1~10の有機カルボン酸およびそのメチル, エチル, 1-プロピル, n-プロピル, 3-ブチル, tert-ブチル, n-ブチルなどのエステル誘導体が好ましく用いられる。」

(14) 同 第24頁2~3行

「透明基体」を「レンズ基材」と補正する。

(15) 同 第25頁4行

「エポキシ樹脂など」を「エポキシ樹脂, (ハロゲン化)ビスフェノールAのジ(メタ)アクリレートポリマーおよびその共重合体, (ハロゲン化)ビスフェノールAのウレタン変生ジ(メタ)アクリレートポリマーおよびその共重合体など」と補正する。

(16) 同 第27頁14~15行, 同第30頁第

-5-

と補正する。

(17) 同 第19頁11行

「有機ケイ素化合物」を「有機系ケイ素化合物」と補正する。

(18) 同 第21頁2行

「メクリルオキシ」を「メタクリルオキシ」と補正する。

(19) 同 第21頁17行

「アセチルアセトナート」を「アセチルアセトネート」と補正する。

(20) 同 第21頁18~19行及び同第22頁3~4行

「アセチルアセトナート」を「アセチルアセトネート」と補正する。

(21) 同 第21頁19行

「ジノープトキシド」を「ジーノープトキシド」と補正する。

(22) 同 第22頁9~10行

「有機ケイ素化合物」を「有機系ケイ素化合物」と補正する。

-4-

16行ならびに同第31頁13行

「テトラ-ノープチルチタネート」を「チタンテトラ-ノープトキシド」と補正する。

(23) 同 第30頁8行

「0., 10」を「0.10%」と補正する。

(24) 同 第31頁18行

「スチルセロソルブ」を「エチルセロソルブ」と補正する。

(25) 同 第34頁の第1表を次のように補正する。

-6-

「第1表 全光線透過率および反射光色

レンズの 部 分	実 施 例 1	比 較 例 1	比 較 例 2
1	95.7 (赤紫色)	93.1 (緑 色)	94.7 (赤紫色)
2	95.7 (赤紫色)	95.1 (赤紫色)	95.3 (赤紫色)
3	95.7 (赤紫色)	93.1 (緑 色)	93.0 (緑 色)
4	95.7 (赤紫色)	94.1 (赤紫色)	94.8 (赤紫色)
5	95.7 (赤紫色)	95.0 (赤紫色)	94.6 (赤紫色)